

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287870

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

D06M 14/14

D06M 11/50

D06M 11/54

// D06M101:32

(21)Application number : 02-082079

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1990

(72)Inventor : KADOI SHINJI

ITO KIICHI

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composite with high water absorptivity, little discoloration and high whiteness by applying a crosslinking agent-contg. polymerizable monomer aqueous solution followed by a specific mixture to a formed fibrous substrate and then by carrying out polymerization.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a polymerizable monomer consisting mainly of acrylic acid with ≥20% of the carboxyl groups neutralized with alkali metal salt or ammonium salt is applied to a formed fibrous substrate followed by polymerization of said monomer. Specifically, said aqueous solution containing a crosslinking agent is applied to the fibrous substrate, and then a mixture of an oxidative radical polymerization initiator and reducing agent is further applied to said substrate followed by polymerization of the above monomer, thus obtaining the objective composite.

일본등록특허공보 특허제 02927871호 1부.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(20) 特 許 公 報 (B2)

(21) 特許番号

第32927871号

(46) 発行日 平成11年(1999)7月26日

(24) 登録日 平成11年(1999)5月14日

(51) Int.Cl.*

裁判記号

F I

D 06 M 16/00

D 06 M 16/72

C 08 F 2/00

C 08 F 2/00

D 06 M 16/263

D 06 M 16/263

□

請求項の数(全 B2)

(21) 出願番号 特願平2-82078

(73) 特許権者 0000000000

三井化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(22) 出願日 平成2年(1990)3月29日

(74) 特許権者 0000000000

三井・チヤード株式会社

神奈川県川崎市幸町下分182番地

(45) 公開番号 特開平3-282870

(72) 発明者 梶井 伸次

三重県四日市市東郷町1番地 三井油化

(46) 公開日 平成3年(1991)12月13日

株式会社化成品研究所内

特許請求日 平成9年(1997)3月12日

(73) 発明者 伊藤 寿一

三重県四日市市東郷町1番地 三井油化

株式会社化成品研究所内

(74) 代理人 井上 一郎 (外2名)

監査官 梶野 伸吾

要請項に続く

(60) 【発明の名称】 吸水性複合体の製造法

(54) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩品中の全カルボキシル基の20%以上がアルカリ金属塗またはアンモニウム塩に中和されてなるケイクリル酸を主成分とする吸水性複合体の水溶液を、複数した複数質材体に拘し、次いで該複合性質材体を混合させて、吸水性ポリマーと成形した複数質材体とからなる吸水性複合体を製造するにあたり、複数剤を含む複数質材体の水溶液を複数質材体に拘し、その後、酸化性うジカル型高分子剤および過元剤よりなる混合物を加して上記複合性質材体を混合させることを特徴とする。高吸水性ポリマーと成形した複数質材体とからなる吸水性複合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【発明の利用分野】

本発明は、吸水性複合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、A形した複数質材体に少量の複数剤を含む複数質材体の水溶液を施し、その後に酸化性うジカル型高分子剤および過元剤よりなる混合物を加して重合を行なうことからなる。高吸水性ポリマーが複数質材体に固定された吸水性複合体の製造方法に関するものである。

本発明の製造方法で得られる吸水性複合体は、特に着色がなく白色質に優れ、吸水性が高く、難溶モノマーが低めで低く、また吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高く、しかも高吸水性ポリマーが複数質材体に安定して固定されているので、各種の吸水性材料の製造に實利に使用することができます。

【従来技術】

従来、紙、パルプ、不織布、スパンコットウレタン等

等の吸水性材料は、保水剤として、あるいは生理用ナフキン、オシメ等を始めとする各種の衛生材料、および各種の農業用材料として、使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が重量の10~50%程度に過ぎないので、多量の水を吸収または保持させるためには多量の材料が必要であって、若しく満たすばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を放出する等の問題点があった。

この種の吸水性材料の上記問題点を改善するものとして、近年、高吸水性の極々高分子材料が開発されている。例えば、澱粉のグラフト複合体(特公昭3-46198号公報等)、セルロース変性体(特開昭30-50876号公報等)、水溶性高分子の複合物(特公昭3-28482号公報等)、由己氨酸アクリル酸アルカリ金属ポリマー(特公昭34-302710号公報等)、等が提案されている。

しかしながら、これらの高吸水性高分子材料は、その吸水性ばかりがかなり高いレベルを有するものの、殆どが粉末状で得られるために、例えば生理用ナフキン、オシメ等の衛生材料として使用するには、ティッシュ、不織布、綿等の基材上に均一状に分散させ固定される必要がある。しかしながら、このような粉末状の高吸水性高分子材料は基材上に安定良く固定されること困難で、分散後は一部集合することが多く、また吸水後の形状も安定良く基材上に固定されないで基材から離れて移動してしまったのがちであった。このために、例えばオシメに使用したときには、原吸収後の吸収体は“ごわごわ”した状態となり、怪めて使用感の悪いものとなってしまう。また、上記の極々粉末状の高吸水性高分子材料を基材に分散させの方では、粉末の取り扱いに伴う煩雑さや、均一な分散を効率よく行はう上でのノロセ久上の問題等により、コスト的にも仕事の割合となっている。

これらの問題を解決する一つの方法として、現在、アクリル酸系モノマー水溶液を成形した繊維質基材に予め決めた状態に施して複合体を製造し、これに電離放射線または微粒子性イオン化放射線を照射し、アクリル酸系モノマーを高吸水性ポリマーに転換して、吸水性複合体を製造する方法が提案されている(特表157-300546号公報)。この方法によれば、上記の粉末を取り扱う上での均一な分散化および基材上への安定した固定化はかなり改良されるものの、高吸水性ポリマーに転換するに当り電離放射線または微粒子性イオン化放射線を使用するのに、怪めて高吸水性ポリマーの自己凝集反応が進みやすくて、その結果、吸収体としての性能、特に吸水量が著しく小さくなる(GI値、即ちの粉末状の吸水性ポリマーを適用した場合に比べて、半分以下となってしまう)という問題がある。また、プロセス的にも上記の様な放射線先生装置の取り扱いに伴う安全性およびコスト面で満足できるものとは言がたい。

＜考え方される解決策＞

このような背景下、本発明者は、既に特開昭32-97

976号公報で、少量の複合剤を含むアクリル酸系モノマー水溶液と、強化性ラジカル重合開始剤とを混合後、これを繊維質基材に施し、その後にアミン類または過元剤を施して重合を行う方法を、そして、特開昭32-37976号公報で、少量の複合剤を含むアクリル酸系モノマー水溶液と、アミン類または過元剤とを混合後、繊維質基材に施し、その後に強化性ラジカル重合開始剤を施して重合を行う方法、等々を提案した。

これらの方では、前記のような基材を取り扱う上で均一な分散化および基材上への安定固定、および吸水性高分子等はかなり改良されるものの、場合により吸水性複合体が結晶の過程と共に所々あるいは全面的に黄色もしくは褐色に着色し、特に乾燥処理等の加热処理に付された場合は色がより著しくなることが判明した。

＜実用的の概要＞

本発明は、前記特開昭32-976号公報または特開昭32-37976号公報において提出された吸水性複合体をさらに改良して、吸水性が高く、残存モノマーが残めてなく、また吸水して膨潤したポリマーの強度が高く、特に色が紅や白色液に浸れた吸水性複合体を、直和条件等下で簡めて容易に製造する方法を提供しようとするものである。

＜実用的の構造＞

本発明者は、前記の問題点を解決する目的で複数射線を重ねた結果、少量の複合剤を含む重合性单量体の水溶液を繊維質基材に施し、その後、強化性ラジカル重合開始剤および過元剤よりなる混合物を施して重合性单量体を重合させることにより、赤色がなく白色液に懐れ、吸水性が高く、残存モノマーが残めてなく、また吸水して膨潤したポリマーの強度が高く、しかも高吸水性ポリマーが繊維質基材に安定良く固定された吸水性複合体が簡めて容易にから安価に得られることを見いたして本発明に到達した。

すなわち、本発明による吸水性複合体の製造法は、標品中のカルボキシル基の20%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されなるアクリル酸を主成分とする重合性单量体の水溶液を、膨潤した繊維質基材に施し、次いで該重合性单量体を重合させて高吸水性ポリマーと成形した繊維質基材とからなる吸水性複合体を製造するにあたり、照射剤を含む重合性单量体の水溶液を繊維質基材に施し、その後、強化性ラジカル重合開始剤および過元剤よりなる混合物を施して上記重合性单量体を重合させること、を特徴とするものである。

＜実用的効果＞

本発明の吸水性複合体の製造法において、重合した繊維質基材に施された重合性单量体は、そのほとんどが重合して高吸水性ポリマーとなる事に吸水性が大きいこと、および混合開始剤に施り、強化性ラジカル重合開始剤と過元剤よりなる混合物を用いることにより、得られる

吸水性ポリマーの着色が著しく改善されること、の2点において最大の特長を有するものである。そしてこのために、前記先行発明よりも改良に施された吸水性樹脂体を容易にしかも安価に得ることができる。

本発明では重合性单量体を重合させることに加し、酸化性ラジカル混合開始剤と過元剤とからなる混合物を使用する。一般的に酸化剤と過元剤を混合すれば両者が直ちに反応して、その混合物は重合の開始に即ち全く不活性なものとなることが予測される。しかしながら、本発明ではこのような予測に反して混合物は活性であり、よってこのよう特定の混合剤を用いる本発明で吸水性樹脂体の吸水能を低下させることなく吸水性樹脂体の色相が特徴的に改良されるという効果が得られたことは全く想定しない早いがけなかったことと解される。

【発明の具体的方法】

1) 重合は重合性单量体

本発明に用いられる重合性单量体は、商品中のアルカリ水キシリルの20%以上、好ましくは50%以上、がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるアクリル酸を主成分とするものである。ここで、「アクリル酸を主成分とする」とは、上記の特定アクリル酸が重合性单量体の全量に対するモル%以上、好ましくは50モル%以上、含まれていることを意味するものである。アクリル酸の部分中和度が余り低くすぎるほど発現される吸水性樹脂体の吸水能が著しく低下する。

また、本発明では、上記アクリル酸およびアクリル酸以外にこれらと共重合可能な单量体、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタノラルホン酸、2-アクリロイルプロパンスルホン酸、2-タクリル酸、およびそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ボリエチレンクリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシソルビシン、2-ヒドロキシリソルビシンおよびそれらの塩、イタコ酸、マレイイン酸、スマーリン酸、ビニルスルホン酸、およびそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸、エステルからなる群から選ばれる。1種または各種以上の併用も可許である。ここで「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」および「メタクリル」の両方を示すものである。

本発明での「重合性单量体」は、前記の特定アクリル酸(その内の20%以上は塩の形態である)を主成分とするものであるから、上記の特定アクリル酸以外の共重合性单量体の添加量は、一般的には50モル%未満、好ましくは20モル%未満、が使用される。

なお、アクリル酸を始めとする上記の各種モノマー

の中には、アルカリ金属の水酸化物や塗炭酸塩または水酸化アンモニウム等が使用可能であるが、本発明で好ましいのはアルカリ金属水酸化物である。その具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムを挙げることができる。工業的入手の容易さ、高格および安全性の点から水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムが好ましい。

本発明では、上記のような特徴のアクリル酸(その内の20%以上が塩となっている)を主体とする重合性单量体を水溶液の形で液滴状外観形品に選ぶ。この液滴の水溶液の濃度は、合目的的な値であります。具体的には、例えば、30重量%以上が適当である。

この水溶液は、本発明の目的に反しない限り、各種の物質を含有してもよい。そのような物質の一例は、酸化性ラジカル混合開始剤または過元剤である(酸化性ラジカル混合開始剤または過元剤の具体例のいくつかについては後述する)。また、このような水溶液は、希望するならば水溶性有機溶媒が少量溶解したものであつてもよい。

2) 開端剤

本発明の製造法で使用される開端剤は、分子内に二重結合を1個以上有し、前記の特定重合性单量体と共に重合を示すもの。あるいは分子内に前記の特定重合性单量体中の官能基、例えばカルボキシリ基、と反応するあるいは重合後の酸脱離時に反応しうるよう官能基を1個以上有するものである。これらはある程度の水溶性を示すものであれば何れも使用できる。

前項の開端剤の一例を挙げれば、エチレンクリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンクリコールジ(メタ)アクリレート、ボリエチレンクリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンクリコールジ(メタ)アクリレート、エタノラルクリコールジ(メタ)アクリレート、エタノラルクリコールジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアクリルフタード、ジアクリルマレート、ジアクリルテレアクリレート、トリアクリルカツチート、トリアクリルシジアクリレート、ドリズリルホスフェート等が挙げられる。ここで、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」および「メタクリレート」の両方を示すものである。

また、後者の開端剤の一例を挙げれば、エチレンクリコールジジシルエーテル、ボリエチレンクリコールジグリジシルエーテル、消防旗テルアルコールのジまたはボリクリジジルエーテル等が挙げられる。

更に、前者と後者の両端點を備えたものとして、例えば、N-メチルオールアクリルアミド、グリジジルメタクリリレート等の様な化合物も本発明方法では使用出来る。

この様な開端剤は、それ自身重合で、あるいは2種以上の重合物としても使用できる。

これら開端剤の使用量は、重合性单量体に対して、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

使用量が0.001重量%未満では吸水能は極めて高くなるものの、吸水時の高い吸水ポリマーの強度が極めて弱いものとなってしまい、また0.001重量%超では吸水ゲル強度は特段に向かうが、吸水能がかなり小さいものとなってしまって、实用上問題となる。

<成形した複合質体>

上記の复合性单量体水溶液を施すべき成形した複合質体とは、具体的には、繊維をゆるく成形してなるもの、例えばパッド、カーディングもしくはエアレイヤーしたウエブ、ティックュベーパー、木綿が一束の様な紙布、メリヤス地、または不織布である。ここで、「成形した」複合質体とは、その複合質体を用品の中に組み込む際に、切断、切断等が必要になることはあるとしても、ウエブ成形作業は明らかに施す必要がないものを意味する。

木材パルプ、レーヨン、木綿、その他のセルロース系繊維またはポリエチレン系繊維の絶縁吸収性繊維を主成分として複合質体に使用することが一般的に望ましい。しかしその種類の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニールアルコール系、ポリ塩化ビニール系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ酢酸系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリアンチドニリデン系等のような繊維を成形した複合質体に含まれることもできる。

<混合物>

本発明の製造法で用いられる混合物は、塩化性ラジカル混合開始剤と還元剤とからなる混合物であって、レドックス系を形成するものである。このような混合物を施すべき塩化性ラジカル混合開始剤および還元剤は、井にある程度水溶性を示すものでなければならない。

この様な塩化性ラジカル混合開始剤としては、過硫酸水素、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩類、1-ブチルハイドロバーオキシドやメンヒドロバーオキシド等のハイドロバーオキシド類等の過酸化物、その他第二セリウム、過マンガン酸塩、亞硫酸塩等、次亜塩素酸塩等が挙げられる。これらはいずれも塩化性を示すものである。塩化性を示さない他の水溶性ラジカル混合開始剤、例えば2'-アソビス(2-アミノプロパン)-N-ニトロ酸等のアソ化合物は、本発明で用いられる還元剤とはレドックス系をなさず、したがって、本発明の製造法では用いられない。

また、本発明の製造法で用いられる還元剤としては、重硫酸ナトリウム、重硫酸水素ナトリウム等の無酸塩、チオ硫酸ナトリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、アスリシン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

これら混合物の使用量は复合性单量体に対して、塩化性ラジカル混合開始剤については0.001~1重量%、好ましくは0.01~5重量%である。また、還元剤については0.001~5重量%、好ましくは0.01~2重量%である。本発明の製造法においては、前述した様に複合性单量体の水溶液中に予め前記の塩化性ラジカル混合開始剤または還元剤のどちらか一方を少量溶解させておくことも可能である。この場合、复合性单量体中に溶解させる塩化性ラジカル混合開始剤または還元剤は、後に混合物として用いられる塩化性ラジカル混合開始剤または還元剤と同一または異種のものから選択されたものでもよい。すなわち、塩化性ラジカル混合開始剤または還元剤の使用量は、混合物として使用される量に対して1/5以下、好ましくは1/10以下である。したがえて使用する場合、得られる吸水性複合体は部分的あるいは完全に黄色一褐色状に変色しやすいう問題がある。

また、これら塩化性ラジカル混合開始剤と還元剤との使用混合比率は、本発明の製造法において極めて重要なポイントの一つである。具体的な混合比率は、使用する塩化性ラジカル混合開始剤および還元剤の種類によって異なるが、一般的には塩化性ラジカル混合開始剤/還元剤モル比で0.01~25、好ましくは2~10である。0.5未満のモル比では、得られる吸水性複合体が所々あるいは全面的に黄色一褐色状に変色しやすいう問題がある。また、25以上の使用量ではその効果が少ない。

本発明において塩化性ラジカル混合開始剤と還元剤との混合物を得る方法は、特に制限ではなく、合目的的な数々の方法が適用される。その代表的な例としては、反応釜にて攪拌下、塩化性ラジカル混合開始剤および還元剤をそれぞれ注入して混合する方法、ラインミキシングにより塩化性ラジカル混合開始剤および還元剤をそれぞれ連続的にフィードさせる方法などが挙げられる。

<复合性单量体水溶液の適用方法および空含>

少量の調製剤を含み、必要に応じて少量の塩化性ラジカル混合開始剤または還元剤を含有した复合性单量体の水溶液は、先ず成形した複合質体に施される。この時、复合性单量体の水溶液は、小さい水状あるいは珠状の滴状の状態に施すことが好ましい。この構造は、本発明の方法によつて調製される吸水性複合体の中にいわゆる「吸い上げ道路」を作りだすのに使用できるのであるが、この「吸い上げ道路」を例えば岩むらの吸収性パウダ部分の縫の凹凸を利用して該構造により続けることにより、おむつ紙周辺からの尿等の漏出を極めて小さくすることが可能になる。しかし、吸水性および吸水速度の構造からは一概に、吸水量に対するポリマー濃度の比を限りなく大きめにすることが好ましく、したがって、そのような構造からは、非常に細かく分散された不連続の部分からなる構造を採用することが好ましい。

复合性单量体の水溶液を複合質体に施す方法として

は、初元はプリント (Printing)、吹き付け (Spraying)、ノズルを通して流しかける (Flowing)、キス漆布 (Kiss coating)、塗覆 (Saturing)：墨が挿げられる。更に、必要に応じ材記水溶液を全体にわたる模様状に確実性基体へ施すことができる。この時、水溶液は確実性基体の一面を單に塗布するに十分な量だけ加されてもよいし、あるいは確実性基体の厚みを達成するのに十分な量で用いることでもできる。

確実性基体に施される材記水溶液の量は、特に制限はなく、用いられる吸水性基体の製品用途により広範囲に変化することができる。一般的には確実性基体 1 重量部に対して、0.1~1000重量部、通常0.5~50重量部、が採用される。

また、確実性基体に施される材記水溶液の温度は、10~100°C、通常は室温~50°C、付近が採用される。

上記の様に、少量の脱脂剤等を除く、必要に応じ少量の酸化性ラジカル混合開始剤または過元剤を含むした重合性单量体の水溶液は、材記所定の温度にて先ず、形成した確実性基体に施され、反応槽内で所定の速度に調節される。次に、酸化性ラジカル混合開始剤より過元剤からなる混合液を室温下、あるいは必要な時は所定の温度に昇温したのち、上記重合性单量体の水溶液が施された確実性基体に施して、重合を行なう。この時の混合物の施用方法は、材記重合性单量体の水溶液の場合と同様に、即ち、例えばプリント、吹き付け、ノズルを通して流しかける、キス漆布、呑没等何れの方法を用いてもよい。操作性および堅苦反応効率からは、特に吹付けによる方法が好ましい。

また、反応槽および反応方式は特に制限ではなく、いかなる形式のものでも採用可能である。代表的なものとしては、オープン形式のボックス型反応槽にてパッチ式に行なう方法、あるいはエンドレスベルト上で順次的に行なう方法が挙げられる。反応槽内の温度、即ち反応温度、には特に制限はない。用いる酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤の種類、または使用量等によって若干変化するが、一般的には0~150°C、好ましくは10~100°C、が採用される。

また、堅苦時間は、混合温度等により変ってくあが、一般的には堅けつ・呑没時間、好ましくは数秒~10分、程度が良い。

このようにして得られた吸水性複合体は、必要ならば更に表面調査処理を行なったり、あるいは水分を除く為に例えば一過性的烘箱乾燥したり、強制通風炉を使用したりして乾燥させることができる。

(実験例)

以下の実験例は、本発明を更に詳細に示すものである。

実験例1

容器100ccのコニカルフラスコに、水酸化ナトリウム(純度95重量%)13.1gを振り、これに冰水下、10cc3.8g

を加えて氷酸化ナトリウムを溶解させた。これを冰水下にアクリル酸30g粉末に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約4重量%となった。

これに調滑剤として、ルノーメチレンビスマクリルアミド0.1gを添加溶解させ、50°Cに加温した。

別に、ポリエステル不織布を0.025kgほつてこれに上記モノマー水溶液を不織布全面に塗布溶解させ、復温反応槽内にて50°Cに保った。溶解されたモノマー量は不織布に対しても5重量%であった。

次に、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりもる混合物として、過酸化カリウム1.0重量%、重炭酸水素ナトリウム0.13重量%を含む水溶液(過酸化カリウム/重炭酸水素ナトリウムのモル比3)をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

接着は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダのルノーメチレンビスマクリルアミド調滑剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定良好に固定された吸水性複合体を得た。

実験例2

実験例1で用いられたものと同じポリエステル不織布10.052kgを振り、原料モノマーの全重量を不織布に対して12.0重量%とした。このモノマーを溶解させた不織布を恒温反応槽にて30°Cに保った。

次に、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりもる混合物として、過酸化水素9重量%、ヒーアスコルビン酸0.65重量%を含む水溶液(過酸化カリウム/ヒーアスコルビン酸のモル比3)をスプレーノズルより上記不織布に噴霧した。

接着は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸ソーダのルノーメチレンビスマクリルアミド調滑剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定良好に固定された吸水性複合体を得た。

実験例3

容量100ccのコニカルフラスコに、アクリル酸30gを振り、これに冰水10ccを加えて溶解した。これに冰水不、冰酸化カリウム(95重量%)20.6gを粉末に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約3重量%であった。

これに、調滑剤としてルノーメチレンビスマクリルアミド0.1gとなり、添加溶解させ、50°Cに加温した。

別に、ポリエステル不織布0.6327kgを振り、これに上記原料を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽内にて50°Cに保った。溶解されたモノマー量は不織布に対して10.5重量%であった。

次に、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりもる混合物として、過酸化水素10重量%、重炭酸水素ナトリウム1.02重量%を含む水溶液(過酸化水素/重炭酸水素ナトリウムのモル比3)をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド製剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

実施例4

容積100ccのコニカルフラスコに、アクリル酸20gをほってこれに海水(14.9g)を加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)15.9gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約99.9%、水溶液中のモノマー濃度は約5重量%であった。

これに媒焼剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1gをとり、溶解溶解させ、40°Cに加温した。

別に、ポリエステル不織布0.95gをとり、これに上記原料を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽にて40°Cに保った。溶解されたモノマー量は不織布に対して9.5重量%であった。

次に、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりなる混合物として過酸化水素0.29重量%、レーアスコルビン酸1.71重量%、過酸化水素/レーアスコルビン酸のモル比は1)を含む水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド製剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

実施例5

実施例4において、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりなる混合物として過酸化水素0.29重量%、レーアスコルビン酸1.71重量%、過酸化水素/レーアスコルビン酸のモル比は1)を用いた以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例6

実施例4において、酸化性ラジカル混合開始剤および過元剤よりなる混合物として過酸化水素1.87重量%、レーアスコルビン酸1.71重量%、過酸化水素/レーアスコルビン酸のモル比は1)を用いた以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例7

実施例4において、モノマー水溶液中に1重量%の過酸化水素水溶液0.4gを添加した以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

実施例8

実施例4において、モノマー水溶液中にレーアスコルビン酸を0.01gを添加した以外は同操作法にて吸水性複合体を得た。

比較例1

特開昭62-87979号公報に記載された実施例1に従って吸水性複合体を調査した。

比較例2

すなわち、容積100ccのコニカルフラスコにアクリル酸30gをほって、これに海水(16.9g)を加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)20.8gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%水溶液中のモノマー濃度として約5重量%であ

下、純水39gを加えて溶解させた。これに氷冷下、アクリル酸30gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約45重量%となつた。

これに媒焼剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1gを添加溶解させ、50°Cに加温した。更に、ラジカル混合開始剤として過酸化カリウムを0.05gとり、溶解させた。

別に、ポリエステル不織布を0.99gとり、これに上記原液を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽にて50°Cに保った。溶解されたモノマー量は、不織布に対して9.5重量%であった。

次に、過元剤として5%無硫酸水素ナトリウム水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に喷霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸シーダのN,N'-メチレンビスアクリルアミド下媒焼剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例3

特開昭62-87979号公報に記載された実施例1に従って、吸水性複合体を調査した。

すなわち、容積100ccのコニカルフラスコに水酸化ナトリウム(純度95重量%)32.0gをとり、これに氷冷下、16.8gを加えて溶解させた。これを氷冷下、アクリル酸30g中に徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%、水溶液中のモノマー濃度は約45重量%となつた。

これに媒焼剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1gを添加溶解させ、50°Cに加温した。更に、過元剤として重炭酸水素ナトリウムを0.05gとり、溶解させた。

別に、ポリエステル不織布を0.99gとて、これに上記原液を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽にて50°Cに保つた。溶解されたモノマー量は、不織布に対して9.5重量%であった。

次に、酸化性ラジカル混合開始剤として6.0%の過酸化カリウム水溶液をスプレーノズルより上記不織布の全面に喷霧した。

混合は直ちに起こり、部分中和ポリアクリル酸シーダのN,N'-メチレンビスアクリルアミド下媒焼剤よりなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に安定よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例4

特開昭62-87979号公報に記載された実施例1に従って吸水性複合体を調査した。

すなわち、容積100ccのコニカルフラスコにアクリル酸30gをほって、これに海水(16.9g)を加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(85重量%)20.8gを徐々に加えてアクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約75%水溶液中のモノマー濃度として約5重量%であ

った。これに調合剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.1gとり、添加溶解させ50℃にて加温した。更に重合開始剤として31%過酸化水素0.05gをとりこれに混合した。

別に、ポリエステル不織布を1.2501g掻き、これに上記原液を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽内にて50℃にて保った。溶解されたモノマー液は不織布に対して6.5倍量であった。

次に、還元剤として5%塩酸水素ナトリウム水溶液をスプレー／ノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起り、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド架橋が止りなる。吸水性ポリマーがポリエステル不織布に完全よく固定された吸水性複合体を得た。

比較例4

容量100mlのヨニカルラスコにアクリル酸30gを掻き、これに純水(4.3g)を加えて混合した。これに氷冷下、水酸化カリウム(0.3重量%)10.5gを徐々に加え、アクリル酸を中和させた。アクリル酸の中和度は約60%、水溶液中のモノマー濃度は約65重量%であった。これに調合剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05gをとり、添加溶解させ、更に重合開始剤として31%過酸化水素0.05gを混合させた。

別に、ポリエステル不織布1.0923gをとり、上記原液
生理塩水吸水能

を不織布の全面に塗布溶解させ、恒温反応槽内にて40℃にて保った。溶解されたモノマー液は不織布に対して6.1倍量であった。

次に、還元剤として10%L-アスコルビン酸水溶液をスプレー／ノズルより上記不織布の全面に噴霧した。

混合は直ちに起り、部分中和ポリアクリル酸カリウムのN,N'-メチレンビスアクリルアミド架橋物よりなる吸水性ポリマーがポリエステル不織布に完全よく固定された吸水性複合体を得た。

評価方法

上記実験例1～4および比較例1～4によって得られた吸水性複合体について、1時間加温処理後の生理塩水吸水能と着色度を測定した。さらに着色の加速試験として、100℃で1時間加熱処理した後の吸水性複合体の着色度を測定した。表1は得られた結果を示すものである。

(A) 生理塩水吸水能

10×20cmのナイロフレッシュユーティーバッグに複合体1gを入れ、これを1リットルのビーカーに入れた10重量%塩水水中に漬漬する。これを1時間放置後、余剰の塩水を取り、重量を測定する。

同様の操作により複合体の重量を測定する。
下記式(1)に従って生理塩水吸水能を算出する。

$$\text{吸収ティーパック重量}(\text{g}) - \text{廻袋ティーパック重量}(\text{g})$$

仕込み吸水性複合体(g)

…(1)

(B) 着色度

クオ式試験機(株)製「SMカラーランピューター」(試験番号5-15-28)を用いて着色度を評価した。

表 1

実験例	生産塩水吸水能 (g/g)	着色度		判定
		初期 測定	加熱後 測定	
実験例1	50.1	1.18	2.72	○
実験例2	44.2	1.38	3.77	○
実験例3	43.8	1.30	3.55	○
実験例4	46.8	1.25	3.43	○
実験例5	48.5	1.27	2.89	○
実験例6	47.3	1.21	2.51	○
実験例7	50.8	1.20	3.23	○
実験例8	45.3	1.40	3.05	○
比較例1	45.2	1.59	5.22	×

実験例	生産塩水吸水能 (g/g)	着色度		判定
		初期 測定	加熱後 測定	
比較例2	41.3	1.03	8.28	※
比較例3	51.5	1.28	8.91	×
比較例4	49.2	1.47	4.41	×

本加熱処理後の着色度が4を越えないものを合格とし、○で示した。

加熱処理後の着色度が4を越えるものを不合格とし、×で示した。

これらの結果から明らかのように、本発明により得られる吸水性複合体は、高い吸水能を保ち、特に着色が少なく、白色度の高い点が極めて優れている。

フロントページの焼き.

(58)調査した分野(Int, Obj, DOB)

006M 15/263

006M 15/72

008F 2/00